3/9/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

```
010734698
```

WPI Acc No: 1996-231653/199624

Related WPI Acc No: 1996-011816; 1996-231652; 1997-481401; 1997-481402;

1997-481403

XRAM Acc No: C96-073295

Moisture resistant bio-degradable glass fibre compsn. - has high alkali and boron oxide content and good centrifugal processability

Patent Assignee: GRUENZWEIG & HARTMANN AG (GRUZ) Inventor: BATTIGELLI J; DE MERINGO A; FURTAK H Number of Countries: 001 Number of Patents: 001 Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week
DE 4447577 Al 19960509 DE 4418726 A 19940528 199624 B
DE 4447577 A 19940528

Priority Applications (No Type Date): DE 4418726 A 19940528; DE 4447577 A 19940528

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 4447577 A1 3 C03C-013/00 Div ex application DE 4418726 Div ex patent DE 4418726

Abstract (Basic): DE 4447577 A

A novel bio-degradable glass fibre compsn contains (by wt) 45-60% SiO2, 0-5% Al2O3, 10-16% CaO + MgO, more than 18 to 23% Na2O + K2O, 10-18% B2O3 and 0-4% P2O5. Pref the compsn contains (a) 47-57% SiO2, 0.5-4% Al2O3, 12-15% CaO + MgO, more than 18 to 20% Na2O + K2O, 10-16% B2O3 and 0-2% P2O5; or (b) 52-60% SiO2, 0-1.5% Al2O3, 11-12.5% CaO + MgO, more than 18 to 20% Na2O + K2O, 10-14% B2O3 and 0-1% P2O5. USE - E.g. as fine diameter glass fibres for insulation purposes.

ADVANTAGE - The compsn. can be centrifugally spun to produce fibres having good moisture resistance and bio-degradability.

Dwg.0/0

Title Terms: MOIST; RESISTANCE; BIO; DEGRADE; GLASS; FIBRE; COMPOSITION; HIGH; ALKALI; BORON; OXIDE; CONTENT; CENTRIFUGE; PROCESS

Derwent Class: L01

International Patent Class (Main): C03C-013/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): L01-A01; L01-A06C

Derwent Registry Numbers: 0104-U; 0419-U; 1151-U; 1689-U; 1706-U; 1714-U; 1895-U; 1947-U

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2002 Thomson Derwent. All rights reserved.

© 2002 The Dialog Corporation



(9) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

[®] Offenlegungsschrift

⑤ Int. Cl.6: C 03 C 13/00

® DE 44 47 577 A 1



DEUTSCHES

21 Aktenzeichen:22 Anmeldetag:

P 44 47 577.2 28. 5. 94

(3) Offenlegungstag: 9. 5. 96

THE BRITISH LIBRARY

2 3 MAY 1996
SCIENCE REFERENCE AND
INFORMATION SERVICE

(71) Anmelder:

Grünzweig + Hartmann AG, 67059 Ludwigshafen, DE

(4) Vertreter:

Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80469 München @ Teil aus:

P 44 18 726.2

(7) Erfinder:

De Meringo, Alain, Paris, FR; Battigelli, Jean, Rantigny, FR; Furtak, Hans, Dr., 67348 Speyer, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (54) Giasfaserzusammensetzungen
- Biologisch abbaubare Glasfaserzusammensetzung, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO2

45 bis 60

Al₂0₃

0 bis 5 10 bis 16

CaO + MgO $Na_2O + K_2O$

mehr als 18 und bis 23

B₂O₃

10 bis 18

P205

0 bis 4.

P₂O₅

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Glasfaserzusammensetzung, die biologisch abbaubar ist.

Es sind im Stande der Technik einige Glasfaserzusammensetzungen beschrieben, von denen angegeben wird, daß sie biologisch abbaubar sind.

Die biologische Abbaubarkeit von Glasfaserzusammensetzungen ist insofern von großer Bedeutung, weil nige Glasfasern mit sehr kleinen Durchmessern im Bereich von kleiner 3 µm kanzerogen sein können, biologisch abbaubare Glasfasern solcher Dimensionen aber keine Kanzerogenität zeigen.

Neben der biologischen Abbaubarkeit sind jedoch 15 auch die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Glasfasern bzw. der daraus hergestellten Produkte, die Beständigkeit der Glasfasern sowie die Verarbeitbarkeit der Glasfaserzusammensetzung von ausschlaggebender Bedeutung. Glasfasern werden beispielsweise 20 in großem Umfang zu Dämmzwecken eingesetzt. Für diese Zwecke ist eine ausreichende Feuchtigkeitsbeständigkeit erforderlich.

Ferner muß die Glasfaserzusammensetzung eine Verarbeitbarkeit nach bekannten Verfahren zur Herstel- 25 lung von Glasfasern mit kleinem Durchmesser, wie beispielsweise der Zentrifugaltechnik, insbesondere der Innerzentrifugaltechnik, ermöglichen (diese Technik ist beispielsweise in der US-PS 4 203 745 beschrieben).

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer neuen 30 Glasfaserzusammensetzung, die sich durch biologische Abbaubarkeit auszeichnet, eine gute Stabilität bzw. Resistenz gegen Feuchtigkeit aufweist und sich gut verarbeiten läßt.

se Aufgabe durch eine Glasfaserzusammensetzung gelöst werden kann, die erhebliche Mengen an Alkalioxiden und Boroxid umfaßt, sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid enthält.

Es hat sich gezeigt, daß eine solche Glasfaserzusam- 40 mensetzung die Kombination der notwendigen Eigenschaften, nämlich biologische Abbaubarkeit, Resistenz gegen Feuchtigkeit sowie gute Verarbeitbarkeit erfüllt.

Gegenstand der Erfindung ist eine Glasfaserzusammensetzung, die biologisch abbaubar ist, die gekenn- 45 zeichnet ist durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO ₂	45 bis 60
Al ₂ O ₃	0 bis 5
CaO + MgO	10 bis 16
Na ₂ O + K ₂ O	mehr als 18 und bis 23
B ₂ O ₃	10 bis 18
P ₂ O ₅	0 bis 4

Die erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen sind mit der Zentrifugaltechnik verarbeitbar. Die erhaltenen Fasern haben gute Beständigkeit gegen Feuchtigkeit. Überraschenderweise zeigen die Glasfa- 60 serzusammensetzungen biologische Abbaubarkeit.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen folgende Bestandteile in Gewichtsprozent auf:

SiO ₂	 47 bis 57
Al ₂ O ₃	0,5 bis 4
CaO + MgO	12 bis 15
Na ₂ O + K ₂ O	mehr als 18 und bis 20
B ₂ O ₂	10 bis 16

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsverschiedene Untersuchungen darauf hinweisen, daß ei- 10 form weisen die erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen folgende Bestandteile in Gewichtsprozent auf:

0 bis 2.

SiO₂	52 bis 60
Al ₂ O ₃	0 bis 1,5
CaO + MgO	11 bis 12,5
$Na_2O + K_2O$	mehr als 18 und bis 20
B ₂ O ₃	10 bis 14
P_2O_5	bis 1.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen weniger als 57 und insbesondere weniger als 56,5 Gewichtsprozent Siliciumdioxid auf.

Durch den Zusatz an Aluminiumoxid kann eine Verbesserung der Feuchtigkeitsbeständigkeit erreicht werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhalten daher vorzugsweise mindestens 0,1 und insbesondere mindestens 0,5 Gewichtsprozent Aluminiumoxid.

Die biologische Abbaubarkeit kann durch den Zusatz von Phosphorpentoxid gesteigert werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten daher vorzugsweise mindestens 0,1 Gewichtsprozent P₂O₅.

Die Feuchtigkeitsbeständigkeit der erfindungsgemä-Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß die- 35 Ben Glasfaserzusammensetzungen wurde mittels einer Standardmethode, die als "DGG-Methode" bekannt ist, ermittelt. Bei der DGG-Methode werden 10 g feingemahlenes Glas mit einer Korngröße zwischen etwa 360 und 400 µm in 100 ml Wasser beim Siedepunkt 5 Stunden gehalten. Nach schneller Abkühlung des Materials wird die Lösung filtriert und ein bestimmtes Volumen des Filtrats zum Trockenen eingedampft. Das Gewicht des so erhaltenen trockenen Materials erlaubt es, die Menge an im Wasser gelöstem Glas zu berechnen. Die Menge ist in Milligramm per Gramm des untersuchten Glases angegeben.

Die biologische Abbaubarkeit der erfindungsgemä-Ben Glaszusammensetzungen wurde untersucht, indem 1 g des Glaspulvers, wie bei der DGG-Methode be-50 schrieben, in eine physiologische Lösung der nachstehenden Zusammensetzung mit einem pH-Wert von 7,4 eingebracht wurde:

	NaCl	6,78
;	NH ₄ Cl	0,535
	NaHCO ₃	2,268
	NaH ₂ PO ₄ H ₂ O	0,166
	(Na ₃ citrat) 2H ₂ O	0,059
	Glycin	0,450
)	H ₂ SO ₄	0,049
	CaCl ₂	0,022
	CaCi2	-

55

Es wurden dynamische Versuchsbedingungen ge-65 wählt, wie sie bei Scholze und Conradt beschrieben sind. Die Fließgeschwindigkeit betrug 300 ml/Tag. Die Versuchsdauer betrug 14 Tage. Die Ergebnisse sind als Prozent SiO2 in der Lösung × 100 nach 14 Tagen angege-

BEST AVAILABLE COPY

5

30

50

ben. Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher beschrieben.

Beispiel 1

Es wurde ein Glas folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erschmolzen:

SiO ₂	56,0	-	10
Al ₂ O ₃	1,0		
CaO	9,0		
MgO	4,0		
Na ₂ O	18,0		15
K₂O	1,0		13
B ₂ O ₃	10,5		
diverse	0,5		

Diese Glaszusammensetzungen konnten mit der Zen- 20 trifugaltechnik verarbeitet werden.

Mittels der vorstehend beschriebenen DGG-Methode wurde ein Wert von 40 mg/g ermittelt.

Die vorstehend beschriebene Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ergab einen Wert von 550.

Beispiel 2

Es wurde ein Glas folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erschmolzen:

SiO ₂	55,0	
Al ₂ O ₃	1,0	
CaO	9,0	24
MgO	4,0	35
Na ₂ O	18,0	•
K₂O	1,0	
B_2O_3	10,5	
P ₂ O ₅	1,0	40
diverse	0,5	

Diese Glaszusammensetzungen konnten mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

Mittels der vorstehend beschriebenen DGG-Metho- 45 de wurde ein Wert von 40 mg/g ermittelt.

Die vorstehend beschriebene Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ergab einen Wert von 600.

Beispiel 3

Es wurde ein Glas folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erschmolzen:

SiO ₂	57,5	55
Al ₂ O ₃	0,5	
CaO	8,3	
MgO	1,8	
Na ₂ O	18,6	60
K₂O	0,4	55
B ₂ O ₃	11,5	
BaO	1,0	
Diverse	0,4	

Dieses Glas konnte mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

Patentansprüche

1. Glasfaserzusammensetzung, die biologisch abbaubar ist, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO ₂	45 bis 60
Al ₂ O ₃	0 bis 5
CaO + MgO	10 bis 16
$Na_2O + K_2O$	mehr als 18 und bis 23
B ₂ O ₃	10 bis 18
P ₂ O ₅	0 bis 4

2. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO ₂	47 bis 57
Al ₂ O ₃	0,5 bis 4
CaO + MgO	12 bis 15
$Na_2O + K_2O$	mehr als 18 und bis 20
B ₂ O ₃	10 bis 16
P ₂ O ₅	0 bis 2

3. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO ₂	52 bis 60
Al ₂ O ₃	0 bis 1,5
CaO + MgO	11 bis 12,5
$Na_2O + K_2O$	mehr als 18 und bis 20
B ₂ O ₃	10 bis 14
P ₂ O ₅	0 bis 1

4. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Siliciumdioxid weniger als 57 Gewichtsprozent beträgt.

5. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Siliciumdioxid weniger als 56,5 Gewichtsprozent beträgt.

6. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnete daß der Gehalt an Aluminiumoxid mindestens 0,1 Gewichtsprozent beträgt.

7. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnete daß der Aluminiumgehalt mindestens 0,5 Gewichtsprozent beträgt

8. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnete daß der Gehalt an Phosphoroxid mindestens 0,1 Gewichtsprozent beträgt.

9. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Boroxid mehr als 12 Gewichtsprozent beträgt.